

Імітаційне моделювання конденсації речовини у нанопосудині з використанням парного потенціалу міжатомної взаємодії

О.О. Гайша*, М.В. Ушкац

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова,
пр. Героїв Сталінграду, 9, 54025 Миколаїв, Україна

(Одержано 17.05.2015; опубліковано online – 31.01.2014)

В роботі виконано пряме кінетичне моделювання руху частинок речовини на основі парного потенціалу міжатомної взаємодії. У якості потенціалів використовувалися потенціали Морзе та Леннарда-Джонса. Із початкового стану, заданого у вигляді газу в нанопосудині, в залежності від заданої температури стінок, встановлено перехід речовини у відповідний стан: рідкий чи твердий.

Ключові слова: Імітаційне моделювання, Потенціал Морзе, Потенціал Леннарда-Джонса, Фазові переходи, Конденсація.

PACS number: 61.50.Ah

1. ВСТУП

Метод частинок у дослідженнях структури і властивостей речовини є достатньо розповсюдженим (див. наприклад, [1-2]) і перспективним у зв'язку із стрімким зростанням обчислювальної потужності сучасних комп'ютерів (зокрема широко доступних персональних комп'ютерів - ПК). Близьким до методу частинок є запропонований у [3] метод структурних одиниць - елементарних комірок твердого тіла. В обох випадках, вважаючи відомими властивості і поведінку одного елементарного об'єкту (частинки, комірки), шляхом узагальнення отримують макроскопічні властивості, що добре піддаються вимірюванню дослідним шляхом (аналогічним, в цілому, підхід запропоновано в [4]). Відповідне узагальнення звичайно являє собою значну кількість розрахунків процесів взаємодії елементарних об'єктів.

Нажалі, для моделювання поведінки окремих атомів великого макроскопічного об'єму речовини потужності ПК поки що не вистачає, особливо якщо взаємодію описувати складними функціональними залежностями, наближеними до реальної взаємодії. Тому доступним є моделювання лише малих мікроскопічних об'єктів порядку мікро- та нанометрів, які, відповідно, містять у собі незначну кількість частинок (порядку тисяч). Важливу роль тут також грає характер взаємодії (складні чи прості функції її описують з обчислювальної точки зору).

Так у даній роботі було поставлено мету: моделювання методом частинок процесу конденсації речовини. Результат оцінювався як за допомогою аналізу чисельних розрахунків, так і візуально (шляхом спостереження за взаємними положеннями атомів протягом тривалих проміжків часу – молекулярне кіно).

2. ОПИС ОБ'ЄКТУ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Поставлена задача є задачею взаємодії багатьох тіл, яка вирішувалася спрощеним шляхом (алгоритм типу Верле): на початку чергової i -тої ітерації для кожної j -тої частинки вираховувалася сумарна сила

$\vec{F}_{i,j}$, що діяла на дану частинку збоку усіх інших, і рух протягом наступного проміжку часу вважався рівнозмінним (тобто рівнодійна сила вважалася сталою):

$$\vec{F}_{i,j} = \sum_{j \neq k} \vec{F}_i(\vec{r}_{i,j}, \vec{r}_{i,k}), \quad \vec{a}_{i,j} = \frac{\vec{F}_{i,j}}{m_j}$$

$$\vec{r}_{i+1,j} = \vec{r}_{i,j} + \vec{V}_{i,j}t + \frac{\vec{a}_{i,j}t^2}{2}$$

$$\vec{V}_{i+1,j} = \vec{V}_{i,j} + \vec{a}_{i,j}t$$

У якості потенціалу міжатомної взаємодії приймалися потенціали Леннарда-Джонса та Морзе. Для більш точних розрахунків із невеликою кількістю частинок приймався потенціал Морзе. В той же час при оціночному моделюванні із великою кількістю частинок приймався потенціал Леннарда-Джонса, зважаючи на його меншу обчислювальну складність (два піднесення до степені замість обчислення двох експонент). При цьому вираз для сили міжатомної взаємодії набуває вигляду:

$$f(r_{j,k}) = \frac{12D}{a} \left(\left(\frac{a}{r_{j,k}} \right)^{13} - \left(\frac{a}{r_{j,k}} \right)^7 \right), \quad (1)$$

де $r_{j,k} = |\vec{r}_{i,j} - \vec{r}_{i,k}|$ - відстань між центрами j -того та k -того атомів; D - енергія дисоціації; a - рівноважна відстань між центрами атомів.

Оскільки сила (1) порівняно швидко спадає зі збільшенням відстані, то частинки, розташовані на відстані, більшій $r_0 = 3a$ (радіус обрізання), вважалися такими, що не взаємодіють.

Наближені значення параметрів (1) взяті із [4] (прикладі на рисунках – для алюмінію).

Моделювання розпочиналось із завдання початкових умов, тобто координат та швидкостей кожної частинки. У розробленому програмному забезпеченні (на рис. 1 показано вікно з налаштуваннями; середовище розробки Turbo Delphi 2.0) передбачено

* physics2005@mail.ru

п'ять режимів для початкових умов (також присутня можливість подальшого доповнення): по одному режиму для газової та рідкої фази, а також три для твердої (за відсутності деформації, при одноосній деформації, та при деформації згину, що є характерною, за умови достатньої інтенсивності, для поліпшення мікроструктури металу, а саме, зменшення розміру зерен).

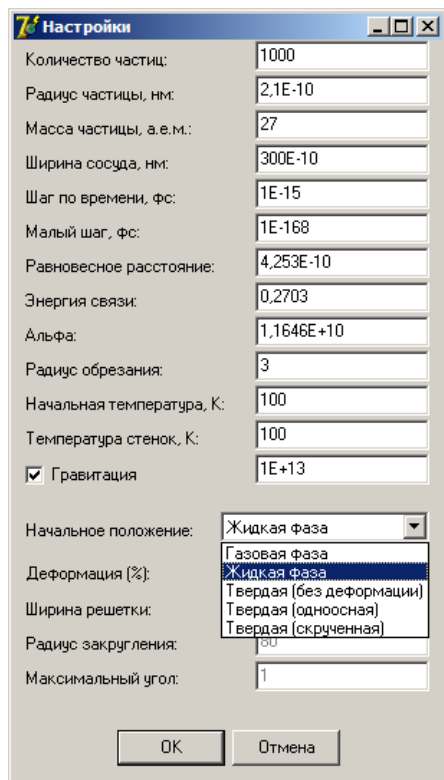


Рис. 1 – Вікно налаштувань розробленого програмного забезпечення

У газовій фазі координати частинок задавалися по всьому об'єму генератором випадкових чисел (із рівномірним розподілом), причому відстань між кожною парою частинок обиралася так, щоб не бути меншою за радіус частинки, аби вони не накладалися, зважаючи на малу стисливість атомів. Таким чином, у початковому стані система уже мала певну (не екстремальну) потенціальну енергію. Модулі швидкостей частинок задавалися відповідно до розподілу Максвелла для даної температури. Отриманий модуль швидкості за допомогою двох випадкових чисел – кутів сферичної системи координат φ і θ – проектувався на три декартові осі шляхом множення на відповідні напрямні косинуси. Таким чином, напрям швидкості обирався відповідно до рівномірного розподілу за усіма трьома координатами:

$$\begin{aligned}\varphi &= \text{random}(0, 359)^\circ; \theta = \text{random}(-90, 90)^\circ; \\ \cos \alpha &= \sin \theta \cdot \cos \varphi; \cos \beta = \sin \theta \cdot \sin \varphi; \cos \gamma = \cos \theta \\ V_x &= V \cos \alpha; V_y = V \cos \beta; V_z = V \cos \gamma,\end{aligned}$$

де функція $\text{random}(a, b)$ дає випадкове ціле число із заданого діапазону, включаючи межі (використовується рівномірний розподіл).

Відмітимо характер взаємодії частинок зі стінка-

ми посудини. В реальній системі саме через них відбувається виділення прихованої теплоти фазових перетворень, тому умови «відбиття» частинок від стінок є особливо важливими. Для первинних оціночних розрахунків, які виконані у даній роботі і плануються до уточнення в подальшому, були прийняті граничні умови першого роду, тобто температура поверхні стінок є заданою, рівною температурі навколишнього середовища T_0 , і, крім того, при відбиванні від стінки кожна молекула змінює модуль своєї швидкості на середню квадратичну швидкість, яка відповідає T_0 . Саме за рахунок такої взаємодії відбувається поступове охолодження (або нагрів) речовини, яка міститься в посудині і, можливо, її фазове перетворення. В подальших дослідженнях планується моделювання ударів частинок речовини з окремими частинками твердої фази стінок, які рухаються із відповідними до T_0 швидкостями.

При моделюванні контролювалися наступні величини:

- час із початку моделювання;
- сумарна кінетична, потенціальна і повна енергія системи;
- температура;
- розподіл атомів за швидкостями.

Зручною функцією розробленого програмного забезпечення є можливість візуального спостереження за організацією конденсованого середовища («молекулярне кіно»). Так, оцінити ступінь впорядкованості частинок речовини можна одним поглядом, в той час як відповідні математичні прийоми (зокрема кластерного аналізу), по-перше достатньо складні з обчислювальної точки зору (отже, заважають процесу моделювання, додатково завантажуючи процесор), а, по-друге, не завжди дають адекватну оцінку структури системи, що досліджується, особливо в частині розрізнення твердої та рідкої фаз. Зважаючи на це, у програмній реалізації вбудована можливість автоматичного запису «знімків» положення атомів через визначені інтервали часу, які потім аналізувалися в ручному режимі. Разом із графічною картинкою для подальшого аналізу зберігалися і відповідні значення усіх перелічених вище контрольованих фізичних величин.

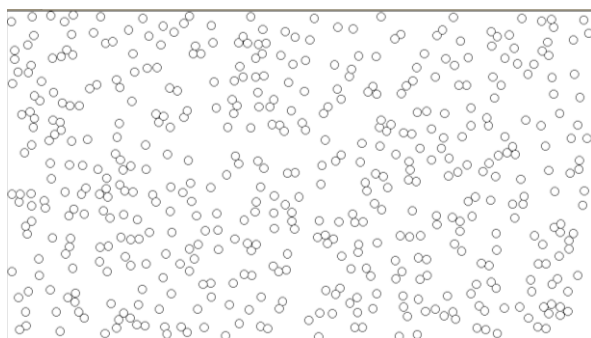
3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Розглянемо результат моделювання газової фази для нанообласті із характерним розміром біля 300 \AA – рис. 2 (на рисунках показана 2D-проекція моделі, яка сама є тривимірною). Для отримання реально допустимих густин (порядку сотень кг/м^3) число атомів алюмінію бралось рівним 500. Крок розрахунків за часом встановлювався на $\Delta t = 10^{-15} \text{ с}$, чого достатньо для виконання закону збереження енергії протягом тривалого часу (якого достатньо для того, щоб спостерігати за процесом конденсації). При більших значеннях Δt швидко накопичується похибка, пов'язана з тим, що при переході на відштовхування функція взаємодії двох атомів зростає значно швидше, ніж до цього відбувалося притягання (наприклад, в (1) – як r^{-13} проти r^{-7}), і на кожному кроці результуюча сила вважається сталою (рівною значенню на початок кроку). При цьому при кожній взає-

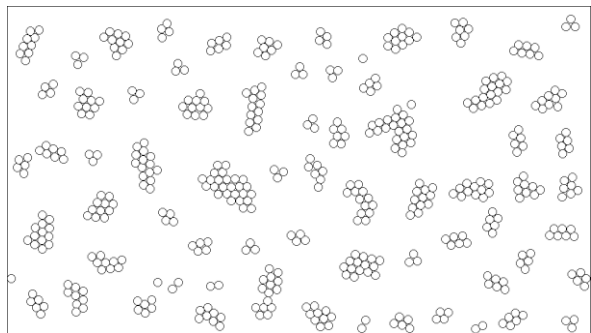
модії атомів вони розлітаються із більшою кінетичною енергією, ніж зустрілися (система не є консервативною за рахунок похибки обчислень, яка виникає через великий крок за часом), але при малих кроках цією неточністю можна знехтувати протягом достатнього інтервалу часу. Для більших кроків за часом у розроблене програмне забезпечення введена можливість коригування швидкостей частинок відповідно до закону збереження енергії.

В результаті моделювання отримано результати:

– при завданні великої температури T_0 (порядку тисяч градусів) рух атомів зберігається протягом як завгодно довгого проміжку часу хаотичним (оцінка виконувалася візуально) – рис. 2а;



а



б



в

Рис. 2 – Конденсація і кристалізація газової фази (500 частинок) при низькій зовнішній температурі (100 К): а – початковий розподіл атомів, б – через 10 пс, в – через 1 нс (стійка картина без змін)

– при зменшенні температури T_0 з'являється все більше атомів, що утворили групи, які при взаємодії з іншими атомами можуть розпадатися – рис. 2б;

– при достатньо малих температурах T_0 розпочи-

нається конденсація атомів у більшій комплекси, які можна назвати крапельками, що пізніше твердіють – рис. 2в.

У крапельках спочатку існує ближній порядок, атоми деякий час межують один з одним як сусіди, потім можуть мінятися місцями з іншими атомами (що, відповідно до моделі, відбувається плавним чином). В залежності від температури краплі можуть залишатися стійкими, а можуть розпадатися на частини (менші краплі), які через деякий час знову зливаються. Однак ніколи комплекс із десятків атомів не розпадається на окремі частинки

У крапельках існує розподіл атомів за швидкостями і тому деякі з них вилітають назовні, покидаючи краплі (поодинокі). В краплях і у твердому стані також існує стійкий розподіл, близький до Максвеллівського – рис. 3.

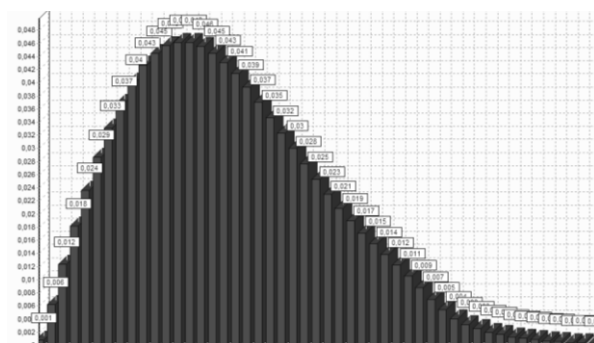
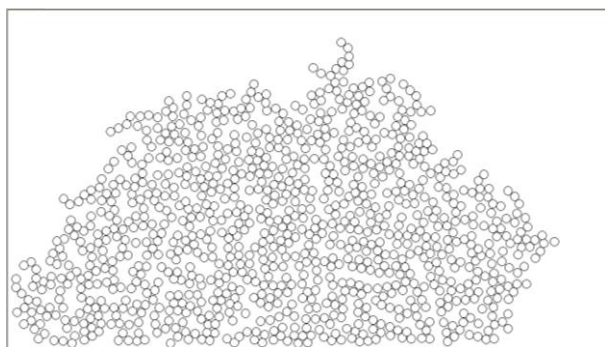


Рис. 3 – Характер розподілу атомів за миттєвими швидкостями у твердій фазі, усереднений за часом (1 нс)

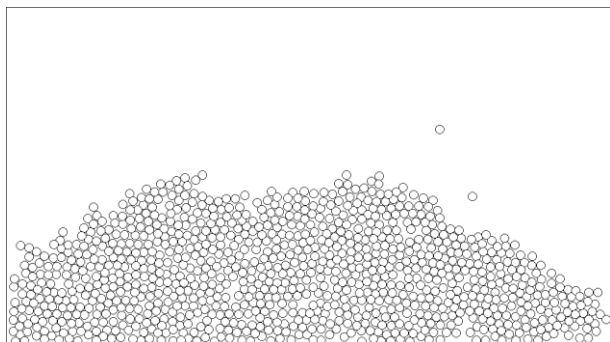
При подальшому зменшенні температури відбувається кристалізація речовини, і утворюються комплекси із дальнім порядком, які вільно переміщуються по об'єму посудини – нанокристали.

Атоми, розташовані у вузлах решітки беруть участь у безперервному коливальному русі, частоту якого важко встановити безпосередньо, тому що характер коливань є складним (коливання є не гармонійними, а хаотичними за трьома осями). Проведена оцінка середнього значення частоти коливань атомів у вузлах кристалічної решітки наближеним чином через швидкість їх руху v та амплітуду коливань A ($\nu = v/A$). Отримане значення порядку 10^{13} Гц є порівнянним із загальноприйнятими частотами коливань атомів. В подальшому доцільним є детальне дослідження спектру коливань і порівняння його із формулами типу Планка для спектральної випромінюючої здатності тіл.

Крім дослідження початкового стану у вигляді газової фази, в створеному програмному забезпеченні є можливість спостереження за поведінкою рідини, вміщеної до заданого температурного середовища – рис. 4. Також можливе дослідження твердої фази, зокрема в режимі деформації (одноосної та згину). Дослідження структури зразка у твердій фазі (після конденсації та кристалізації) дозволяє оцінювати розміри зерен кристалу. Модель дозволяє досліджувати розміри зерен в залежності від температури зразка (див. наприклад рис. 5), що може бути використане для удосконалення існуючих технологій обробки металу.



а



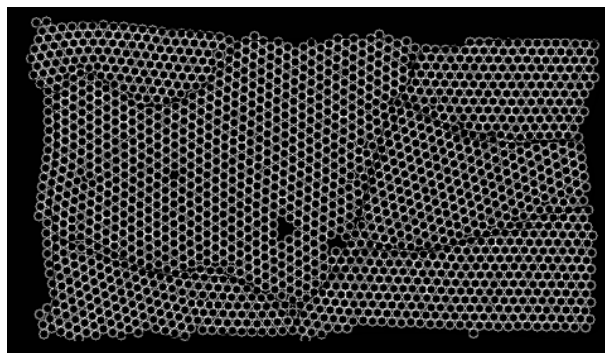
б

Рис. 4 – Моделювання рідкої фази алюмінію (температура 1000 K): а – початковий стан, б – через 30 пс після початку моделювання дальній порядок відсутній (ближній порядок зберігається і в подальшому)

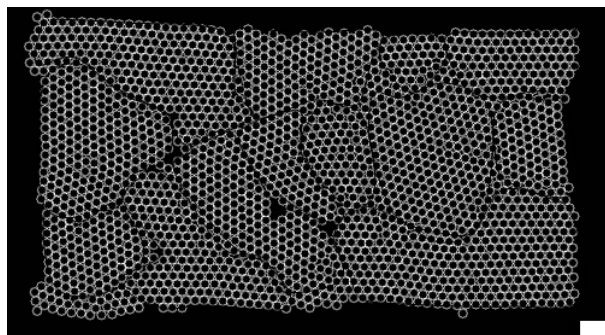
Окрім візуального спостереження за станом речовини, також реалізовано простий чисельний аналіз наявності твердого стану. Для цього початково усі частинки розміщувалися у вузлах кристалічної решітки. Модуль швидкості обирався відповідно до закону розподілу Максвелла для низької температури (наприклад, 100 K), а напрям – як описано вище. Потім випадковим чином обиралися декілька трійок частинок і контролювалися взаємні відстані між ними, які за умови твердого стану повинні мати лише невеликі відхилення (порядку відсотків) від сталого значення. Об'єм, зайнятий речовиною, був порівняний з об'ємом посудини. При підвищенні температури стінок починалися інтенсивніші коливання, і врешті «розрив» зразку, тобто фазовий перехід. При цьому, як мінімум одна взаємна відстань між частинками починала значно мінятися.

4. ВИСНОВОК

Реалізовано імітаційну модель для моделювання процесу взаємодії частинок речовини на основі двох-часткових потенціалів типу Морзе (Леннарда-Джонса, Мі, тощо), яка дозволяє досліджувати фазові переходи при зміні температури. В роботі використано спосіб визначення стану речовини чисельно за допомогою відстеження відстаней між парами фіксованих атомів. В цілому, встановлена відповідність до реального фізичного процесу: при низьких температурах відбувається кристалізація у тверду фазу, при середніх – конденсація у рідку фазу, а при високих речовина перебуває в газоподібному стані. Конкретні значення температур потрібно уточнювати відповідно до значень коефіцієнтів прийнятого потенціалу міжатомної взаємодії, що планується у перспективі.



а



б

Рис. 5 – Зміна мікроструктури деформованого на 2 % зразка при нагріванні (2000 мікрочастинок, $\Delta T = 100$ K, контрастне зображення)

Имитационное моделирование конденсации вещества в нанососуде с использованием потенциала межатомного взаимодействия

А.А. Гайша, М.В. Ушкац

*Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова,
пр. Героев Сталинграда, 9, 54000, Николаев, Украина*

В работе выполнено прямое кинетическое моделирование движения частиц вещества на основе парного потенциала межатомного взаимодействия. В качестве конкретных потенциалов использовались потенциалы Морзе и Леннарда-Джонса. Из начального состояния, заданного в виде газа в нанососуде, в зависимости от заданной температуры стенок, установлены переходы вещества в соответствующее состояние: жидкое или твердое.

Ключевые слова: Имитационное моделирование, Потенциал Морзе, Потенциал Леннарда-Джонса, Фазовые переходы, Конденсация.

Modeling of Matter Condensation in Nanovessel Using Interatomic Potential

A.A. Gaisha, M.V. Ushkats

*National University of Shipbuilding named after admiral Makarov,
9, Geroev Stalingrada Av., 54000 Mykolaiv, Ukraine*

Direct kinetic modeling of matter particles motion using pair atomic interaction potential is carried out. As the concrete potentials, Morse and Lennard-Jones potentials were used. From the initial state specified as a gas in nanovessel depending on the given wall temperature, the transitions to the corresponding state of matter (liquid or solid) are established.

Keywords: Simulation modeling, Morse potential, Lennard-Jones potential, Phase transitions, Condensation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S. Егкос, *Phys. Reports* **278**, 79 (1997).
2. А.М. Кривцов, Н.В. Кривцова, *Дальневосточный математический журнал ДВО РАН* **3** № 2, 254 (2002).
3. А.А. Мочалов, К.Д. Евфимко, П.А. Степанов, *Матер. Міжнар. наук.-техн. конф. «Материалы и механизмы морского транспорта. Методы исследования и упрочнения. Технология производства»*, 48 (Севастополь: 2008).
4. А.А. Берлин, Н.К. Балабаев, *Соросовский образовательный журнал* № 11, 85 (1997).